

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AN 1988-251402 [36] WPIDS

TI Modifying wood for use in building, etc. - by alternate impregnation with inorganic cation and anion, which react to form non-flammable cpd., using at least three stages.

IN HIRAO, S; ISHIKAWA, H; KONISHI, S; NAKAI, T; OHTA, Y; USUI, H

PA (MATW) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

PI DE 3805819 A 19880901 (198836)* 10p <-- GB 2202555 A 19880928 (198839) JP

63207603 A 19880829 (198840) JP 63267504 A 19881104 (198850) JP 01136702 A 19890530

(198927) JP 01139204 A 19890531 (198928) JP 01139205 A 19890531 (198928) US 4857365

A 19890815 (198941) 9p GB 2202555 B 19901031 (199044) DE 3805819 C2 19930304 (199309)

9p B27K003-18 JP 05019881 B 19930318 (199314) 5p B27K003-02 JP 05019882 B 19930318 (199314)

5p B27K003-02 JP 05020241 B 19930319 (199314) 7p B27K003-02 JP 05020242 B 19930319 (199314)

10p B27K003-02 JP 05020243 B 19930319 (199314) 6p B27K003-02

AB DE 3805819 A UPAB: 19930923 Modified wood (I) is produced by producing at least 2 different solns. of water-soluble inorganic cpds., one of which contains cations and the other anions which react to form insol. nonflammable inorganic cpds. and impregnating the wood with one of these solns. and then with the other. The novelty is that alternate impregnation is carried out at least 3 times. The cations are Mg, Al, Ca, Zn, Ba or equiv. ions; and the anions carbonate, silicate, sulphate, phosphate, borate, hydroxyl or equiv. anions. At least one of the solns. contains boric acid, Na borate or an equiv. cpd. The inorganic cpds. used have a solubility of more than 5 g/100 g water at 25 deg.C. USE/ADVANTAGE - The impregnated wood is useful in construction, building interiors, furniture etc. It suppresses outbreaks and spread of fire and also attack by putrefaction bacteria, termites etc.

AN 1988-251402 [36] WPIDS

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Modifying wood for use in building, etc. - by alternate impregnation with inorganic cation : anion, which react to form non-flammable compound, using at least three stages. [German]
Matsushita Electric Works Ltd.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3805819 A1

②1 Aktenzeichen: P 38 05 819.7
②2 Anmeldetag: 24. 2. 88
④3 Offenlegungstag: 1. 9. 88

⑤1 Int. Cl. 4:
B 27 K 3/16

B 27 K 3/18
B 27 K 3/20
B 27 K 3/22
B 27 K 3/08
C 09 D 15/00
C 09 K 21/02

Behördenelgentum

DE 3805819 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

24.02.87 JP P 41704/87 24.04.87 JP P 102311/87
24.11.87 JP P 296434/87 26.11.87 JP P 298174/87
26.11.87 JP P 298176/87

⑦1 Anmelder:

Matsushita Electric Works, Ltd., Kadoma, Osaka, JP

⑦4 Vertreter:

Prinz, E., Dipl.-Ing.; Leiser, G., Dipl.-Ing.;
Schwepfinger, K., Dipl.-Ing.; Bunke, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Degwert, H., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦2 Erfinder:

Hirao, Shozo; Usui, Hiroaki; Ohta, Yoshihiro; Nakai,
Takashi; Ishikawa, Hiroyuki; Konishi, Satoru,
Kadoma, Osaka, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von modifiziertem Holzwerkstoff

Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Holzwerkstoffs vorgeschlagen, bei dem in einem rohen Holzwerkstoff eine nichtentflammbare anorganische Verbindung mittels einer hochwirksamen Reaktion zwischen Kationen und Anionen fixiert wird, und zwar durch aufeinanderfolgendes, mindestens dreimaliges Eintauchen des rohen Holzwerkstoffs abwechselnd in verschiedene Bäder von Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen, die entweder die Kationen oder die Anionen der unlöslichen, nichtentflammbaren anorganischen Verbindung enthalten, wobei jeweils die Lösung eines nachfolgenden Bades von der Lösung des vorhergehenden Bades verschieden ist.

DE 3805819 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Holzwerkstoffs, bei dem mindestens zwei verschiedene Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen hergestellt werden, von denen eine Kationen und die andere Anionen enthält, welche mit den Kationen unter Bildung einer unlöslichen nichtentflammbaren anorganischen Verbindung reagieren, und bei dem ein roher Holzwerkstoff in eine der beiden verschiedenen Lösungen eingetaucht wird, um den rohen Holzwerkstoff mit dieser einen Lösung zu imprägnieren, wonach der mit der einen Lösung imprägnierte Holzwerkstoff in eine andere Lösung eingetaucht wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Eintauchen des Holzwerkstoffs mindestens dreimal nacheinander durchgeführt wird, wobei sich jede der verschiedenen Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen von der Lösung unterscheidet, in die der Holzwerkstoff unmittelbar zuvor eingetaucht worden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung wasserlöslicher anorganischer Verbindungen, die Kationen enthält, Kationen mindestens eines der Elemente Magnesium, Aluminium, Calcium, Zink und Barium oder diesen äquivalente Ionen enthält und daß die Lösung wasserlöslicher anorganischer Verbindungen, die Anionen enthält, mindestens einen Vertreter enthält, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Kohlensäureionen, Kieselsäureionen, Schwefelsäureionen, Phosphorsäureionen, Borsäureionen, Hydroxylionen und mit diesen Anionen äquivalenten Ionen besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erste der mindestens drei Tauchvorgänge unter vermindertem Druck durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die für das letzte Eintauchen verwendete Lösung höher konzentriert wird als die Lösung der gleichen Ionen, die für eines der vorhergehenden Tauchbäder verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen der die Kationen bzw. die Anionen enthaltenden wasserlöslichen anorganischen Verbindungen, die für jeden zweiten der aufeinanderfolgenden Tauchvorgänge verwendet werden, die gleichen Ionen enthalten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß für das letzte Eintauchen eine Lösung einer Anionen enthaltenden wasserlöslichen anorganischen Verbindung verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen mindestens eine Verbindung enthält, die aus der aus Borsäure, Natriumborat und deren Äquivalenten bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen mit solchen wasserlöslichen anorganischen Verbindungen hergestellt werden, die eine Löslichkeit von mehr als 5 g, bezogen auf 100 g Wasser bei 25° C, aufweisen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung modifizierter Holzwerkstoffe und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Holzwerkstoffs durch Imprägnieren entflammbarer Naturhölzer mit einer nichtentflammbaren anorganischen Substanz, um sie besonders haltbar zu machen.

Der modifizierte Holzwerkstoff mit einer hohen Haltbarkeit ist nützlich bei der Verwendung als Baumaterial, Material zum Innenausbau von Gebäuden, Möbelwerkstoff und dergleichen, weil der Ausbruch und die sonst übliche Ausbreitung eines Feuers durch entflammbare Hölzer merklich unterdrückt werden kann und jeder Angriff durch Fäulnisbakterien, Termiten oder dergleichen vermieden werden kann.

Als Werkstoff zur Nachahmung einer eine Holzmaserung aufweisenden Oberfläche mit holzähnlichem Aussehen wurde bereits eine nichtentflammbare Platte vorgeschlagen, die durch Vermischen von Zement mit Holzfasern und Härten dieses Gemischs hergestellt wird. Diese Platte hat sich als vorteilhaft erwiesen hinsichtlich ihrer Schwerentflammbarkeit, die zur Unterdrückung der Ausbreitung eines Feuers beiträgt, aber auch als nachteilig insofern, als die Platte eine schlechtere Biegefestigkeit und Bearbeitbarkeit als Hölzer aufwies und hinsichtlich der Nachahmung der Holzmaserung unbefriedigend war.

Andererseits wurde ein solcher modifizierter Holzwerkstoff vorgeschlagen, der eine hohe Biegefestigkeit, eine recht gute Bearbeitbarkeit und das holzartige Aussehen aufweist, um die charakteristischen Eigenschaften von Holz wirksam in Erscheinung treten zu lassen. Hierbei wurde ein Versuch unternommen, das Holz mit einer nichtentflammbaren anorganischen Zusammensetzung unter vorbestimmten Bedingungen zu imprägnieren. Mit diesem modifizierten Holzwerkstoff tauchte jedoch das Problem auf, daß, wenn die nichtentflammbare anorganische Verbindung wasserlöslich ist, seine Verwendung als Baumaterial, das Regen und Schnee ausgesetzt ist, zum Ausbluten der löslichen Zusammensetzung aus dem modifizierten Werkstoff führt und so den Werkstoff unbrauchbar macht und seine Verwendbarkeit einschränkt. Wenn andererseits die nichtentflammbare anorganische Zusammensetzung unlöslich ist, trat das Problem auf, daß die unlösliche Zusammensetzung nicht in demselben Maße wie die lösliche Zusammensetzung von dem Holz aufgesogen werden kann. Es wird angenommen, daß dies auf der Tatsache beruht, daß die unlösliche anorganische Zusammensetzung gewöhnlich einen Teilchendurchmesser von mehr als einigen μm aufweist, während die Holztextur einen Porendurchmesser von etwa 0,1 μm an der engsten Stelle des Schichtaufbaues, d. h. an der sogenannten "Pit-Membran", aufweist, und die Teilchen der unlöslichen Zusammensetzung somit nicht in den Schichtaufbau des Holzes eingesogen werden können.

Aus der US-PS 29 19 971 ist ein Beispiel für den modifizierten Holzwerkstoff bekannt, der keine feuerhemmenden, sondern gegen Fäulnis schützende Eigenschaften aufweisen soll; es wird somit ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Holzwerkstoffs in der genannten Patentschrift gelehrt, das folgende Schritte umfaßt: Rohholz wird in eine erste hochkonzentrierte Lösung eines Metallsulfates wie CuSO_4 oder ZnSO_4

eingetaucht, es wird eine zweite Lösung aus löslichem Chromat hergestellt, das mit der ersten Lösung imprägnierte Holz wird in die zweite Lösung eingetaucht, um die erste Lösung mit der zweiten Lösung reagieren zu lassen und um Teilchen unlöslichen Chromats zu erhalten, die in dem Holz aus der zweiten Lösung ausgefällt werden, und eine dritte Zinksulfatlösung wird mit der zweiten Lösung, die im Überschuß in oder auf dem Holz zurückbleibt, so lange zusammengebracht, bis die dritte Lösung mit der zurückbleibenden zweiten Lösung reagiert. Gemäß dieser Patentschrift wird ein Kühlturm unter Verwendung des so erhaltenen modifizierten Holzwerkstoffs gebaut, welcher in gewissem Grade wasserfest ist und möglicherweise auch gegen Fäulnis schützende Eigenschaften aufweist, und zwar durch die in vielen feinen Poren der Holzoberfläche ausgefallenen unlöslichen Chromatteilchen, die das Holz bedecken.

Das vorstehend beschriebene bekannte Verfahren besitzt jedoch den Nachteil, daß, da Chromat bzw. Kupfersalz im Holz ausgefällt wird, diese ausgefallenen anorganischen Salze eine Färbung des Holzes verursachen und darüber hinaus toxisch sind, wodurch das so behandelte Holz zur Verwendung als Baumaterial ungeeignet wird.

Um diese Nachteile zu beseitigen, wurde in der älteren deutschen Patentanmeldung P 36 30 139.6 von der Anmelderin bereits vorgeschlagen, den Holzwerkstoff in ein erstes Bad aus einer Lösung einer wasserlöslichen anorganischen, Metallionen enthaltenden Verbindung und dann in ein zweites Bad aus einer Lösung einer wasserlöslichen, Anionen enthaltenden anorganischen Verbindung einzutauchen, um durch Reaktion der Metallionen mit den Anionen die unlösliche, nichtentflammbare anorganische Verbindung zu bilden und letztere in dem Holzwerkstoff zu fixieren, um ihm ausgezeichnete, gegen Fäulnis und Schädlinge schützende Eigenschaften und gleichzeitig eine hohe Feuerfestigkeit zu verleihen. Mit diesem bekannten Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Holzwerkstoffes ist es gelungen, die verschiedenen Nachteile der älteren Verfahren zu beseitigen und eine befriedigend hohe Feuerfestigkeit zu erreichen.

Auf der anderen Seite hat es sich gezeigt, daß es immer noch einige wenige Probleme gibt, nach deren Lösung noch ein Bedürfnis besteht. Zunächst ist eine Vorbehandlung nötig, um den Holzwerkstoff mit Wasser zu sättigen, wobei der Wassergehalt beispielsweise mehr als 70% betragen sollte, so daß der Holzwerkstoff in ausreichendem Maße mit Wasser imprägniert werden kann, das als die Ionen zur Beschleunigung ihrer Diffusion tragendes Medium wirkt; dann wird der Holzwerkstoff in ein erstes Bad und in ein zweites Bad eingetaucht, worauf die Reaktion nicht nur innerhalb des Holzwerkstoffes, sondern auch in dem zweiten Bad stattfindet, so daß die unlösliche, nichtentflammbare anorganische Zusammensetzung auch in dem zweiten Bad gebildet wird, wodurch das zweite Bad kontaminiert und für eine Wiederverwendung ungeeignet wird, was wiederum die erforderliche Gesamtmenge an Lösung für das Bad erhöht. Wenn der mit der Lösung des ersten Bades imprägnierte Holzwerkstoff in das zweite Bad eingetaucht wird, wird er ferner im Überschuß mit der Lösung des zweiten Bades imprägniert, und man nimmt an, daß dies darauf beruht, daß die Bestandteile der Lösungen beider Bäder, die miteinander zum Zwecke der Fällung reagiert haben, nichts mehr zur Fällung beitragen können und deshalb eine überschüssige Menge der zweiten Badlösung zusätzlich in den Holzwerkstoff eindringt. In diesem Falle besitzt der behandelte Holzwerkstoff eine hohe Aufnahmefähigkeit für Wasser und Feuchtigkeit, wodurch die Oberfläche des sich ergebenden Holzwerkstoffes klebrig wird, als ob sie mit einem Kleber beschichtet wäre, oder bei hoher Feuchtigkeit einen Zustand bekommt, als ob er angefeuchtet wäre, was ihn zur Verwendung als Baumaterial ungeeignet macht.

Hauptziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Holzwerkstoffes zu schaffen, mit dem es gelingt, die gegen Fäulnis und Schädlinge schützenden Eigenschaften und die Nichtentflammbarkeit des Holzwerkstoffes noch weiter zu verbessern, und zwar bei hoher Wirtschaftlichkeit und Effizienz des Herstellungsverfahrens, und gleichzeitig das natürliche Aussehen von Holz zu erhalten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines modifizierten Holzwerkstoffes gelöst, bei dem mindestens zwei verschiedene Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen hergestellt werden, wovon die eine Kationen und die andere Anionen enthält, die miteinander unter Bildung einer unlöslichen, nichtentflammbaren anorganischen Verbindung reagieren, bei dem ferner ein roher Holzwerkstoff in eine der beiden verschiedenen Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen eingetaucht wird, der mit der einen Lösung einer wasserlöslichen anorganischen Verbindung imprägnierte Holzwerkstoff dann in die andere Lösung eingetaucht wird, wodurch die unlösliche, nichtentflammbare anorganische Verbindung durch Reaktion der Kationen und der Anionen miteinander gebildet und innerhalb des Holzwerkstoffes fixiert wird, und wobei das Eintauchen des Holzwerkstoffes nacheinander mindestens dreimal in verschiedene Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen erfolgt, wobei jeweils die nachfolgende Lösung von der unmittelbar zuvor angewandten Lösung verschieden ist.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden nachfolgend unter Bezugnahme auf die unten beschriebenen Beispiele im einzelnen erläutert.

Unter dem Ausdruck "flammhemmend" wird im Zusammenhang mit der Erfindung verstanden, daß die Imprägnierung eines entflammaren Werkstoffes mit einem hohen Anteil einer nichtentflammaren anorganischen Zusammensetzung die Entflammbarkeit des Werkstoffes merklich herabsetzt und so zu einer Pyrolyse führt, d. h. daß der entflammare Werkstoff sogenannte selbstverlöschende Eigenschaften aufweisen kann.

Der Ausdruck "modifiziert" bezieht sich auf die Verleihung flammhemmender Eigenschaften bei einem ursprünglich entflammaren Holzwerkstoff, und zwar in solchem Ausmaß, daß der modifizierte Holzwerkstoff mindestens als quasi-nicht-entflammbarer Werkstoff entsprechend den einschlägigen Normen, beispielsweise den JIS (Japanese Industrial Standard)-Normen, offiziell anerkannt werden kann, sowie auf die erwünschte Verleihung maßhaltiger und fäulnis- und insektenfester Eigenschaften.

Der Ausdruck "Holzwerkstoff" bezieht sich auf eine große Gruppe von Werkstoffen, einschließlich roher Holzstämmen, gesägter Hölzer, geschnittener Furniere, Sperrhölzer und dergleichen, die vorteilhaft als Baumaterial, als Materialien zum Innenausbau von Gebäuden, als Möbelwerkstoffe und dergleichen verwendet werden.

Die nachfolgende Beschreibung der Erfindung unter Bezugnahme auf die bevorzugten beispielhaften Ausführ-

rungsformen bedeutet keine Beschränkung der Erfindung auf die speziellen hier offenbarten Beispiele; vielmehr umfaßt die Erfindung auch alle Abänderungen und Äquivalente, die im Rahmen der Patentansprüche möglich sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden mindestens zwei verschiedene Lösungen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen, die entweder Kationen oder Anionen für die zu bildende unlösliche Verbindung enthalten, hergestellt, und ein roher Holzwerkstoff wird abwechselnd in jede dieser Lösungen eingetaucht, und zwar mindestens dreimal in der Reihenfolge CIS—AIS—CIS oder in der Reihenfolge AIS—CIS—AIS, wobei "CIS" die die Kationen enthaltende Lösung und "AIS" die die Anionen enthaltende Lösung bedeutet. Die genannten Reihenfolgen können auch beliebig oft wiederholt werden. Durch wiederholtes Eintauchen wird eine größere Menge an unlöslicher, nichtentflammbarer, anorganischer Verbindung erzeugt, in die Holzstruktur eindiffundiert und fixiert, und zwar aufgrund der Tatsache, daß beispielsweise im Falle der Reihenfolge CIS—AIS—CIS überschüssige Anionen nach der Reaktion zwischen den Kationen und den Anionen beim zweiten Eintauchen zurückbleiben und diese überschüssigen Anionen die Reaktion mit den Kationen beim dritten Eintauchen wiederholen, wodurch ein modifizierter Holzwerkstoff mit ausgezeichneten, gegen Fäulnis und Schädlinge schützenden Eigenschaften und mit hoher Flammfestigkeit hergestellt werden kann.

Als in dem Holzwerkstoff zu verteilende und zu fixierende geeignete unlösliche, nichtentflammbare anorganische Verbindung können Verbindungen wie Borat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Carbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, Silikat, Hydroxid und dergleichen aufgezählt werden, wobei aber auch andere Verbindungen verwendet werden können und wobei auch mehrere dieser anorganischen Verbindungen gemeinsam in dem Holzwerkstoff fixiert werden können. Als den kationen Anteil der anorganischen Verbindung bildende Elemente werden vorzugsweise Erdalkalimetalle wie Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Barium (Ba) oder dergleichen, Zink (Zn), Aluminium (Al) oder dergleichen verwendet, wobei aber auch andere Elemente verwendet werden können, sowie Übergangsmetalle wie Mangan (Mn), Nickel (Ni), Cadmium (Cd) oder dergleichen oder auch Elemente der Kohlenstoffgruppe wie Silicium (Si), Blei (Pb) oder dergleichen verwendet werden. Für den anionischen Teil werden Anionen der Borsäure, einschließlich BO_3 , B_4O_7 und BO_2 , der Phosphorsäure (einschließlich PO_4 , HPO_4 und H_2PO_4), Hydroxylionen (OH), Anionen der Kieselsäure (einschließlich SiO_4 und SiO_3) und dergleichen, aber nicht nur diese, bevorzugt. Die beste flammhemmende Wirkung wird bei Verwendung von BO_3 - oder PO_4 -Anionen erzielt, und zwar weil sie die Carbonisierung bzw. Vergasung beschleunigen, wobei BO_3 -Ionen bei der Verbrennung schmelzen und die Holzoberfläche bedecken und nichtentflammbar machen, unter Mitwirkung von CO_3 -Anionen, wegen der Bildung unbrennbaren Gases. Es können auch F, Cl oder Br verwendet werden, wodurch die feuerhemmende Wirkung optimal gesteigert werden kann, wegen der Verhütung der Feuerausbreitung und wegen der Bildung unbrennbaren Gases.

Die Kationen enthaltenden und Anionen enthaltenden anorganischen Substanzen können entweder je für sich allein oder zu mehreren in Kombination verwendet werden. Im letzteren Falle werden jeweils mehrere der Kationen enthaltenden oder Anionen enthaltenden anorganischen Verbindungen in Wasser gelöst, um jeweils eine Kationen oder Anionen enthaltende Lösung anorganischer Verbindungen herzustellen. Die Lösungen anorganischer Verbindungen können also mit anderen Worten durch Verwendung von Kombinationen anorganischer Verbindungen erhalten werden, wobei die kationhaltigen anorganischen Verbindungen CIS, CIS_1 , CIS_2 , ... sind, während die anionhaltigen anorganischen Verbindungen AIS, AIS_1 , AIS_2 , ... sind, so daß die Kombinationen CIS und AIS; CIS, CIS_1 ... und AIS; CIS und AIS, AIS_1 ...; CIS, CIS_1 und AIS, AIS_1 ...; usw. entstehen.

Beim erfindungsgemäßen anfänglichen Imprägnieren des Holzwerkstoffs mit den Lösungen anorganischer Verbindungen wird das Imprägnieren unter vermindertem Druck bzw. unter Vakuum durchgeführt, wodurch eine wirksame Imprägnierung des Holzwerkstoffs durchgeführt werden kann, ohne daß eine Vorbehandlung zwecks Sättigung des Holzwerkstoffs mit Wasser wie bei den früher bekannten Verfahren erforderlich wäre. Bei der Vakuumimprägnierung werden luftgefüllte Hohlräume im Inneren des Holzwerkstoffs in trockenem Zustand evakuiert, wodurch ein Unterdruck geschaffen wird, so daß die Lösung der anorganischen Verbindung schnell in die Hohlräume eingesogen werden kann. Der in trockenem Zustand befindliche Holzwerkstoff kann somit so, wie er ist, verwendet werden, und die Tatsache, daß die bisher erforderlich gewesene Wassersättigungsbehandlung weggelassen werden kann, stellt sowohl hinsichtlich der erforderlichen Zeit als auch der Wirtschaftlichkeit einen bedeutenden Vorteil dar.

In der Praxis wird die Vakuumimprägnierung beispielsweise durch Fixieren des Holzwerkstoffs in einem Vakuumbehälter durchgeführt, wonach das Innere des Behälters bis zu einem vorbestimmten Grad evakuiert wird, der Holzwerkstoff in dem Behälter unter vermindertem Druck etwa 30 Minuten lang belassen wird und die entweder Kationen oder Anionen enthaltende Lösung der anorganischen Verbindung in den evakuierten Behälter geschüttet wird. Wenn der Holzwerkstoff vollständig mit dieser ersten Lösung imprägniert ist, wird der atmosphärische Druck in dem Vakuumbehälter wieder hergestellt. Wegen der Effizienz der Imprägnierung wird das Vakuum vorzugsweise auf weniger als 50 mmHg eingestellt. Es ist auch möglich, die erste Lösung der anorganischen Verbindung zu Beginn in den Vakuumbehälter zu gießen, den Holzwerkstoff in dem Behälter in die Lösung einzutauchen und danach das Innere des Behälters auf den vorbestimmten Wert zu evakuieren. Dann wird die zweite Lösung einer wasserlöslichen anorganischen Verbindung, entweder AIS oder CIS, die jedoch verschieden ist von der CIS- oder AIS-Lösung, mit der der Holzwerkstoff unmittelbar zuvor imprägniert worden ist, in den Behälter geschüttet, um den Holzwerkstoff mit der zweiten Lösung zu imprägnieren. In dieser Weise wird die Imprägnierung mindestens dreimal wiederholt. Obwohl die Dauer des Eintauchens des Holzwerkstoffs in die entsprechenden Lösungen nicht kritisch ist, wird die Eintauchdauer vorzugsweise nach und nach verlängert, beispielsweise nach der zweiten und den folgenden Imprägnierungen, so daß die Ionenlösungen wirksam in den Holzwerkstoff eindiffundieren und die unlösliche nichtentflammbare anorganische Zusammensetzung in ausreichendem Maße gebildet wird.

Wie bereits erwähnt, kann ein modifizierter Holzwerkstoff durch abwechselndes Eintauchen des Holzmaterials in kationhaltige und anionhaltige Lösungen anorganischer Verbindungen erhalten werden, wobei das Eintauchen mit vorbestimmter Häufigkeit, mindestens aber dreimal, erfolgt und wonach das Material ausreichend getrocknet wird. In diesem Falle ist es auch möglich, als Nachbehandlung der Tauchbehandlung eine Auslaugung, Spülung oder eine ähnliche Behandlung durchzuführen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Holzwerkstoff mit einer verhältnismäßig großen Menge der unlöslichen nichtentflammbaren anorganischen Verbindung imprägniert werden.

Andererseits wurde gefunden, daß die für die erste Imprägnierung des Holzwerkstoffs verwendete kationhaltige oder anionhaltige anorganische Lösung während der mindestens dreimal wiederholten Imprägnierstufen eine Löslichkeit von mehr als 5 g in 100 g Wasser bei 25°C besitzen sollte, was nachfolgend einfach als "Löslichkeit 5" bezeichnet wird. Als kationhaltige anorganische Verbindungen mit einer die Löslichkeit 5 übersteigenden Löslichkeit können folgende Verbindungen aufgezählt werden, wobei die Löslichkeiten in Klammern angegeben sind: Calciumchlorid (45,3), Magnesiumchlorid (35,5), Natriumbromid (48,61), Kaliumbromid (40,0) und dergleichen. Und als anionhaltige anorganische Verbindungen können aufgezählt werden: Kaliumcarbonat (52,85), Diammoniumhydrogenphosphat (41,0), Ammoniumsulfat (43,3) und dergleichen, obwohl die verwendbaren Verbindungen nicht auf die aufgezählten beschränkt sind.

Für die Schlußimprägnierung des Holzwerkstoffs wird bei der erfindungsgemäß mindestens dreimal wiederholten Imprägnierung ferner die Verwendung einer hochkonzentrierten Lösung einer Anionen enthaltenden anorganischen Verbindung zum Eintauchen und Imprägnieren des Holzwerkstoffs bevorzugt. Wenn die hochkonzentrierte Lösung einer anionhaltigen anorganischen Verbindung für die letzte der wiederholten Imprägnierungen verwendet wird, wird die Diffusion der Anionen in den Holzwerkstoff beschleunigt, so daß die bereits in dem Holzwerkstoff befindliche kationische Komponente innerhalb des Werkstoffs, ohne auszubluten, mit den Anionen reagiert. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, daß die unlösliche, nichtentflammbare anorganische Verbindung daran gehindert wird, sich außerhalb des Holzwerkstoffs zu bilden, während die Diffusion und Fixierung einer größeren Menge der unlöslichen nichtentflammbaren anorganischen Verbindung innerhalb des Holzwerkstoffs mit hoher Wirksamkeit erfolgen. Dadurch wird verhindert, daß das Tauchbad verunreinigt wird, und das Bad kann wiederholt eingesetzt und die anorganische Verbindung wirksam wiederverwendet werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bedeutend verbessert wird. Falls Ionen, die nicht miteinander reagiert haben, innerhalb des Holzwerkstoffes zurückbleiben sollen, wird die anionische Komponente als zurückbleibende Komponente verwendet. Da die anionische Komponente in höherem Maße feuerfeste Eigenschaften als die kationische Komponente aufweist, ist der Rückstand in der Lage, die Nichtentflammbarkeit des Holzwerkstoffs zu verbessern und die normalerweise als Nachbehandlung der Imprägnierung erforderliche Auslaugung wird überflüssig. Bei der hochkonzentrierten Lösung einer Anionen enthaltenden anorganischen Verbindung kann eine Spülung bezüglich der auf der Oberfläche des Holzwerkstoffs abgeschiedenen unlöslichen, nichtentflammbaren anorganischen Verbindung durchgeführt werden, die das Aussehen und die Textur des Holzes beeinträchtigen könnte, so daß die Oberfläche des modifizierten Holzwerkstoffs Aussehen und Textur natürlichen Holzes behält, ohne daß eine zusätzliche Spülung erforderlich wäre.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand praktischer Ausführungsbeispiele weiter erläutert:

Beispiel 1

Auf der Drehbank geschnittene, einlagige, 3 mm dicke Holzplatten aus Agathis wurden zur Sättigungsbehandlung in Wasser unter einem Druck von weniger als 30 Torr eingetaucht, um einen Wassergehalt von mehr als 150% zu bekommen, dann in eine Lösung einer kationhaltigen anorganischen Substanz (erstes Bad) aus einer Mischung aus 2,0 Mol BaCl_2 und 2,0 Mol H_3BO_3 pro Liter Wasser, danach in eine Lösung einer anionhaltigen anorganischen Verbindung (als zweites Bad) aus einer Mischung aus 4,0 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 6,0 Mol H_3BO_3 pro Liter Wasser und schließlich in die gleiche Lösung (als drittes Bad) wie diejenige des ersten Bades getaucht, wonach die Platten gespült und getrocknet wurden, um den modifizierten Holzwerkstoff zu erhalten.

Beispiele 2 bis 6

Die gleichen Holzplatten wie in Beispiel 1 wurden in ähnlicher Weise in das erste, zweite und dritte Bad eingetaucht, wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei jedoch die anorganischen Verbindungen verwendet wurden, die in der folgenden Tabelle 1 in den entsprechenden Spalten für die Beispiele 2 bis 6 genannt sind, wobei die Konzentrationen in Mol/l jeweils in Klammern, unmittelbar hinter den anorganischen Verbindungen, angegeben sind.

Die gemäß diesen Beispielen hergestellten Platten aus modifiziertem Holzwerkstoff enthielten 90 bis 130%, bezogen auf das absolut trockene Gewicht (= 100) des Holzmaterials an unlöslicher, nichtentflammbarer, anorganischer Verbindung, d. h. die Holzplatten wurden so hergestellt, daß sie eine große Menge an unlöslicher, nichtentflammbarer, anorganischer Verbindung mit hoher Wirksamkeit enthielten. Die modifizierten Platten wurden Messungen unterworfen, wobei die Schädlingsfestigkeit durch die Todesrate (Prozent) von Insekten innerhalb von drei Wochen gemäß JWSA-Norm Nr. 11, die Fäulnisfestigkeit durch den Gewichtsverlust (%) innerhalb von sechs Wochen gemäß JWSA-Norm Nr. 1, die Nichtentflammbarkeit der Stufe II mittels der Nichtentflammbarkeit nach 10 Minuten Brenndauer gemäß JIS-Norm A 1321, die Schwingungsfestigkeit mittels der Dreipunktbiegung bei 17 mm LVL (kg/cm^2) gemäß JIS-Norm Z 2113 und die Maßhaltigkeit (die Dimensionsstabilität) mittels der Quellfestigkeit (oder Schrumpffestigkeit) ASE bestimmt wurden, deren Ergebnisse ebenfalls in der folgenden Tabelle 1 angegeben sind, worin entsprechende Meßdaten auch für die Vergleichsbeispiele 1 (nichtmodifizierte Holzplatten) und die Vergleichsbeispiele 2 und 3 (modifizierte Holzplatten) angegeben sind:

Tabelle I

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5	Beisp. 6	Vergleichsbeispiele		
							1	2	3
1. Bad	BaCl ₂ (2,0)	" (2,0)	ZnCl ₂ (4,0)	" (2,0)	" (2,0)	" (2,0)	-	BaCl ₂ (2,0)	" (2,0)
	H ₃ BO ₃ (2,0)	" (2,0)	" (1,0)	" (2,0)	" (2,0)	-	-	-	H ₃ BO ₃ (2,0)
2. Bad	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (4,0)	" (4,0)	" (8,0)	Na ₂ HPO ₄ (4,0)	" (4,0)	" (4,0)	-	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (4,0)	" (4,0)
	H ₃ BO ₃ (6,0)	" (6,0)	" (6,0)	" (6,0)	" (6,0)	-	-	-	H ₃ BO ₃ (6,0)
3. Bad	BaCl ₂ (2,0)	ZnCl ₂ (4,0)	" (4,0)	BaCl ₂ (2,0)	ZnCl ₂ (4,0)	BaCl ₂ (2,0)	-	-	-
	H ₃ BO ₃ (2,0)	" (1,0)	" (1,0)	" (2,0)	" (2,0)	-	-	-	-
Gesamtaufnahme (%) anorganische Verbindungen	100-110	110-120	120-130	90-100	110-120	80-90	-	60-70	70-80
Schädlingsfestigkeit (%)	100	100	100	100	100	100	20	100	100
Fulnisfestigkeit (%)	8	7	5	10	12	-	44	-	15
Nichtentflammbarkeit	gut	sehr gut bis gut	sehr gut bis gut	gut	gut	gut	schlecht	schlecht	gut bis schlecht
Biegefestigkeit (kg/cm ²)	800	850	900	800	800	850	800	750	850
Maßhaltigkeit (ASE)	40	50	60	50	60	40	-	30	40

Beispiel 7

Eine auf der Drehbank geschnittene, einschichtige, 3 mm dicke Platte aus Hemlock-Holz wurde unter einem verminderten Druck von weniger als 30 Torr zur Wassersättigung in Wasser eingetaucht, um einen Wassergehalt von mehr als 150% zu bekommen, wurde dann in eine Lösung einer anionhaltigen anorganischen Verbindung (erstes Bad) aus einer Mischung aus 3,5 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 4,0 Mol H_3BO_3 pro Liter Wasser 24 Stunden lang eingetaucht, danach 24 Stunden lang in eine Lösung einer kationhaltigen anorganischen Verbindung (zweites Bad) aus einer Mischung aus 2,0 Mol BaCl_2 und 2,0 Mol H_3BO_3 pro Liter Wasser und schließlich in eine weitere Lösung einer anionhaltigen anorganischen Verbindung (drittes Bad) aus einer Mischung aus 4,0 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 6,0 Mol H_3BO_3 pro Liter Wasser, wonach die Platte gespült und getrocknet wurde, um einen modifizierten Holzwerkstoff zu erhalten.

Beispiele 8 bis 12

Die gleichen Holzplatten wie in Beispiel 7 wurden unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 7 beschrieben, in das erste, zweite und dritte Bad eingetaucht, wobei die Bäder mit den in der folgenden Tabelle II in den Spalten für die Beispiele 8 bis 12 angegebenen anorganischen Verbindungen hergestellt wurden und wobei die Konzentrationen (Mol/l) jeweils in Klammern unmittelbar hinter den Verbindungen angegeben sind.

Vergleichsbeispiele 4 bis 6

In entsprechender Weise, wie in den Beispielen 7 bis 12 beschrieben, wurden Holzplatten in aufeinanderfolgende Bäder eingetaucht, die aus den in der Tabelle II in den Spalten für die Vergleichsbeispiele 4 bis 6 angegebenen anorganischen Verbindungen hergestellt wurden, wobei die verwendeten Konzentrationen in Mol/l wiederum in Klammern angegeben sind.

Bei den gemäß diesen Beispielen erhaltenen modifizierten Holzwerkstoffen wurde der Imprägnierungskoeffizient (Gesamtaufnahme an anorganischer Verbindung) (%) und die Nichtentflammbarkeit sowie das Aussehen gemessen bzw. untersucht, und die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle II angegeben, wobei die Nichtentflammbarkeit gemäß JIS-Norm A 1321 der Klasse II als sehr gut, der Klasse III als schlecht und der Zwischenstufe zwischen den Klassen II und III als gut bezeichnet wird und wobei das Aussehen des Holzwerkstoffs als sehr gut bezeichnet wird, wenn auf der Oberfläche keine erzeugte anorganische Verbindung zu sehen war, während das Aussehen als schlecht bezeichnet wurde, wenn die Oberfläche durch erzeugte anorganische Verbindung weiß geworden war, und als gut bezeichnet wurde, wenn das Aussehen zwischen "sehr gut" und "schlecht" war:

Tabelle II

	Beisp. 7	Beisp. 8	Beisp. 9	Beisp. 10	Beisp. 11	Beisp. 12	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6
1. Bad	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (3,5) H ₃ BO ₃ (4,0) BaCl ₂ (2,0) H ₃ BO ₃ (2,0) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (4,0) H ₃ BO ₃ (6,0)	" (3,5) " (4,0) " (2,0) " (2,0) " (8,0) " (6,0)	" Na ₂ B ₄ O ₇ " Na ₂ B ₄ O ₇ " Na ₂ B ₄ O ₇	" (3,5) H ₃ BO ₃ (4,0) ZnCl ₂ (4,0) H ₃ BO ₃ (6,0) " (8,0) H ₃ BO ₃ (6,0)	Beisp. 11 BaCl ₂ (3,5) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (4,0) " (6,0) " (8,0) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (8,0) H ₃ BO ₃ (6,0)	Beisp. 12 (NH ₄) ₂ HPO ₄ (3,5) " (2,0) BaCl ₂ (3,5) " (4,0) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (8,0) " (2,0) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (8,0) H ₃ BO ₃ (6,0)	" H ₃ BO ₃ (6,0) " (2,0) H ₃ BO ₃ (2,0) " (2,0) " (2,0) " (2,0) " (2,0)	" " (4,0) " (2,0) " (2,0) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (3,5) H ₃ BO ₃ (4,0) " (4,0) " (4,0)	BaCl ₂ (2,0) " (2,0) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (3,5) " (4,0) BaCl ₂ (2,0) " (2,0) " (2,0)
2. Bad									
3. Bad									
4. Bad									
Gesamt- aufnahme (%) an anorgan. Verbind.	120-130	130-140	130-140	130-140	190-200	110-120	90-100	100-100	110-120
Nicht- entflamm- barkeit	sehr gut bis gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut bis gut	sehr gut bis gut	sehr gut bis gut	gut bis schlecht	gut	gut
Aussehen	gut	sehr gut bis gut	sehr gut bis gut	sehr gut bis gut	sehr gut bis gut	gut	schlecht	gut bis schlecht	gut bis schlecht

*) In Beispiel 11 dauerte das Eintauchen in das 4. Bad 24 Stunden und in Beispiel 9 dauerte das Eintauchen in das 3. Bad 12 Stunden.

Beispiel 13

Eine auf der Drehbank geschnittene einlagige Hemlock-Holzplatte mit einer Dicke von 3 mm wurde in einen Vakuumbehälter gebracht, das Innere des Behälters wurde auf einen Druck von etwa 30 mmHg evakuiert, die Platte wurde darin 1 Stunde lang in ein erstes Bad aus einer Lösung einer anionhaltigen anorganischen Verbindung eingetaucht, die durch Vermischen von 3,5 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 4,0 Mol H_3BO_3 pro Liter Wasser hergestellt worden war, danach 6 Stunden lang in ein zweites Bad aus einer Lösung aus einer kationhaltigen anorganischen Verbindung eingetaucht, die durch Vermischen von 2,0 Mol BaCl_2 und 2,0 Mol H_3BO_3 pro Liter Wasser hergestellt worden war, und schließlich 17 Stunden lang in ein drittes Bad aus einer Lösung aus einer anionhaltigen anorganischen Verbindung eingetaucht, die durch Vermischen von 8,0 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 6,0 Mol H_3BO_3 pro Liter Wasser hergestellt worden war. Die Platte wurde danach getrocknet, um einen modifizierten Holzwerkstoff zu erhalten.

Beispiele 14 bis 17

Die gleiche Art von Hemlock-Platten wie in Beispiel 13 wurde in gleicher Weise in das erste, zweite und dritte Bad eingetaucht, wobei jedoch zur Herstellung der Bäder die in der folgenden Tabelle III in den Spalten für die Beispiele 14 bis 17 angegebenen anorganischen Verbindungen verwendet wurden. Die Konzentrationen (in Mol/l) sind wieder in Klammern angegeben und die jeweilige Eintauchdauer ist ebenfalls angegeben.

Vergleichsbeispiele 7 bis 9

Die gleiche Art von Hemlock-Platten wie in Beispiel 13 wurde zunächst einer Vorbehandlung zur Wassersättigung 72 Stunden lang unterworfen. Die mit Wasser gesättigten Platten wurden dann zwei- oder dreimal in gleicher Weise, wie in den Beispielen 13 bis 17 beschrieben, in entsprechende Bäder eingetaucht, die aus den in den Spalten für die Vergleichsbeispiele 7 bis 9 genannten anorganischen Verbindungen hergestellt worden waren.

Wie sich aus den Tabellen I bis III ergibt, erfordert das erfindungsgemäße Verfahren viel kürzere Behandlungszeiten als diejenigen gemäß den Vergleichsbeispielen, wobei aber der erfindungsgemäß hergestellte Holzwerkstoff bessere Eigenschaften hinsichtlich der Schädlingsfestigkeit und Fäulnisbeständigkeit, aber auch hinsichtlich der Nichtentflammbarkeit und des Aussehens aufweist. Der Holzwerkstoff wird außerdem durch die größere Menge an unlöslicher nichtentflammbarer anorganischer Verbindung, die hochwirksam verteilt und in dem Holzwerkstoff fixiert ist, ausreichend gehärtet, so daß Rohhölzer wie z. B. Nadelbaumhölzer, die relativ weich sind, nicht nur hinsichtlich ihrer Schwerentflammbarkeit, sondern auch hinsichtlich ihrer Härte verbessert werden können. Ferner wurde empirisch gefunden, daß bei Anwendung der Vakuumtauchmethode sogar die Imprägnierung von Furnieren mit einer Dicke von mehr als 1 mm mit den Lösungen anorganischer Verbindungen wirksam durchgeführt werden kann, wobei eine für die Fixierung der unlöslichen nichtentflammbaren anorganischen Verbindung in dem Holzwerkstoff ausreichende Diffusion und Imprägnierung sogar bei dickeren Furnieren, bis zu einer Dicke von 15 mm, erreicht werden kann.

Tabelle III

	Beisp. 13	Beisp. 14	Beisp. 15	Beisp. 16	Beisp. 17	Vergleichsbeispiele		
						7	8	9
1. Bad	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ H_3BO_3	(3,5) (4,0)	(1,75) (2,0)	(2,675) (3,0)	BaCl_2	(2,0) (2,0)	(3,5) (4,0)	BaCl_2 (2,0)
Dauer (h)	1	1	1	1	1	24	1	24
2. Bad	BaCl_2 H_3BO_3	(2,0) (2,0)	(2,0) (2,0)	(2,0) (2,0)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	(3,5) (4,0)	(2,0) (2,0)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (2,0)
Dauer (h)	6	5	4	4	3	24	4	24
3. Bad	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ H_3BO_3	(8,0) (2,0)	(3,5) (4,0)	(3,5) (4,0)	BaCl_2	(2,0) (2,0)	(3,5) (4,0)	— (4,0)
Dauer (h)	17	5	4	4	3	24	4	—
4. Bad	—	—	—	—	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ H_3BO_3	(8,0) (6,0)	— (6,0)	—
Dauer (h)	24	11	9	9	10	144	81	120
Gesamtdauer (h)	130–140	100–110	95–110	105–120	120–130	110–120	85–95	110–120
Gesamtaufnahme (%) anorgan. Verbind.	schr gut	sehr gut bis gut	schr gut bis gut	schr gut bis gut	sehr gut bis gut	gut	schlecht	gut
Nichtenflammbarkeit*)	schr gut	sehr gut bis gut	schr gut bis gut	schr gut bis gut	sehr gut bis gut	gut bis schlecht	gut bis schlecht	schlecht
Aussehen*)	—	—	—	—	—	—	—	—

*) Nichtenflammbarkeit und Aussehen sind in gleicher Weise angegeben wie in Tabelle II.